

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04057046
 PUBLICATION DATE : 24-02-92

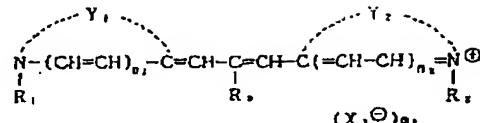
APPLICATION DATE : 27-06-90
 APPLICATION NUMBER : 02168933

APPLICANT : KONICA CORP;

INVENTOR : NISHIO SHOJI;

INT.CL. : G03C 1/18 G03C 1/005

TITLE : SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC
 SENSITIVE MATERIAL



【式中、Y₁及びY₂は、各々ベンゾチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトチアゾール環、ナフトセレナゾール環、またはキノリン環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。】

ABSTRACT : PURPOSE: To ensure high sensitivity and low fog and to improve the developability of a latent image and shelf stability by incorporating silver halide particles of a specified average particle size into a silver halide emulsion layer and specifying the pH of a film surface on one side of a base on which the silver halide emulsion layer is present.

CONSTITUTION: This sensitive material contains at least one kind of compd. represented by the formula (where each of R₁ and R₂ is lower alkyl or sulfoalkyl, R₃ is methyl, X₁ is an anion, each of Y₂ and Y₂ is a group of nonmetallic atoms required to form a benzothiazole ring, a benzoselenazole ring, a naphthothiazole ring, a naphthoselenazole ring or a quinoline ring, each of n₁ and n₂ is 1 or 2, m₁ is 1 or 0, and in the case of inner salt, m₁ is 0). This sensitive material has at least one silver halide emulsion layer on the base and the emulsion layer contains silver halide particles of $\geq 0.33\mu\text{m}$ average particle size. Silver chlorobromide or silver chloroiodobromide having $\geq 60\text{mol\%}$ silver chloride content is preferably used as the silver halide in the silver halide emulsion.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平4-57046

⑫ Int. Cl. *
 G 03 C 1/18
 1/005

識別記号 庁内整理番号
 7915-2H
 7915-2H

⑬ 公開 平成4年(1992)2月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 13 頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特願 平2-168903

⑯ 出願 平2(1990)6月27日

⑰ 発明者 平林 和彦 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑱ 発明者 吉田 和弘 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑲ 発明者 西尾 昌二 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
 ⑳ 出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目28番2号
 ㉑ 代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

明細書

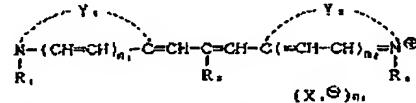
1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層が平均粒径 0.33 μ m 以上のハロゲン化銀粒子を含有し、該支持体に対してハロゲン化銀乳剤層を有する側の表面 pH が 4.0 以上 1.0 以下であり、かつ下記一般式 [1] で表わされる化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 [1]



[式中、Y₁ 及び Y₂ は、各自ベンゾチアゾール基、ベンゾセレナゾール基、ナフトチアゾール基、ナフトセレナゾール基、またはキノリン基を形成

するのに必要な非金属原子基を表し、これらの複合基は低級アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていても良い。

R₁、R₂ は、それぞれ低級アルキル基、スルホ基を有するアルキル基またはカルボキシル基を有するアルキル基を表す。R₃ は、メチル基、エチル基、プロピル基を表す。X₁ はアニオンを表す。n₁、n₂ は、1 または 2 を表す。m₁ は、1 または 0 を表し、分子内塩の時は m₁ = 0 を表す。]

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に属し、詳しくは高感度、低カブリであり高感度選択性及び保存性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【従来の技術】

最近の傾向として新聞ファクシミリプロッター用写真感光材料について高感度化が要求されるようになつた。しかし、高感度化を満たすと、それ

特開平 4-57046(2)

に伴って被像安定性や保存性等が劣化するという傾向があり、新たな問題となっていた。

【発明が解決すべき課題】

本発明は上記問題を解決すべくなされたものであり、本発明の目的は、高感度、短カブリであり、潜像進行性及び保存性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層が平均粒径 $0.35 \mu\text{m}$ 以上のハロゲン化銀粒子を含有し、該支持体に対してハロゲン化銀乳剤層を有する側の表面 pH が 4.0 以上 7.0 以下であり、かつ下記一般式 [I] で表わされる化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成される。

以下参考図

3

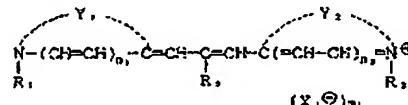
に対してハロゲン化銀乳剤層を有する側の表面 pH が 4.0 以上 7.0 以下であることが必要であり、好ましくは 6.0 以上 7.0 以下、更に好ましくは 6.0 以上 7.0 以下である。表面 pH の調整は乳剤層用塗布液又は保護膜層用塗布液で行なわれることが好ましい。また表面 pH の調整はいつ行なわれてもよいが、塗布後塗布前の潜像形成で行なわれることが好ましい。pH調整剤としては、例えば炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、クエン酸、酢酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。表面 pH の値は、23°C、44%R.H. の空間された部屋で、pH メーター FM-20E (東亜電波工業製) と pH 指示 GS-5018F (東亜電波工業製) を用いて測定した値である。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、前記一般式 [I] で表わされる化合物の少なくとも1種を含有する。

本発明に用いられる一般式 [I] で表わされる化合物について以下に説明する。

前記一般式 [I] 中、Y₁ 及び Y₂ は各々ベンゾ

一般式 [I]



〔式中、Y₁ 及び Y₂ は、各々ベンゾチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトチアゾール環、ナフトセレナゾール環、またはキノリン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、これらの放電環は低級アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。〕

R₁、R₂ は、それぞれ低級アルキル基、スルホ基を有するアルキル基またはカルボキシル基を有するアルキル基を表す。R₃ は、メチル基、エチル基、プロピル基を表す。X₁ はアニオンを表す。n₁、n₂ は、1 または 2 を表す。m₁ は、1 または 0 を表し、分子内塩の時は m₁ = 0 を表す。〕

以下、本発明について更に詳しく説明する。
本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、支持体

4

チアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトチアゾール環、ナフトセレナゾール環またはキノリン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、これらの放電環は低級アルキル基 (例えばメチル基、エチル基等)、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基等)、ヒドロキシル基、アリール基 (例えばフェニル基)、アルコキシカルボニル基 (例えばメトキシカルボニル基)、ハロゲン原子 (例えば塩素原子、臭素原子等) 等で置換されていてもよい。R₁、R₂ は、低級アルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、スルホ基を有するアルキル基 (例えば β -スルホエチル基、 γ -スルホプロピル基、 γ -スルホブチル基、 δ -スルホブチル基、スルホアルコキシアルキル基 (例えばスルホエトキシエチル基、スルホプロポキシエチル基) など)、カルボキシル基を有するアルキル基 (例えば α -カルボキシエチル基、 β -カルボキシプロピル基、 γ -カルボキシブチル基、 δ -カルボキシブチル基等) を表す。R₃ は、メチル基、エチル基、ブ

5

—422—

6

特開平 4-57046(3)

ロビル基を表す。X₁は、シアニン色素に通常用いられるアニオン（例えばハロゲンイオン、ベンゼンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等）を表す。m₁は、1または0を表し、分子内塩の時はm₁=0を表す。

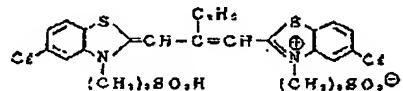
次に本発明の構成について、更に具体的に説明する。

まず、本発明で用いる上記一般式【I】で示される化合物の具体的な例を示す。但し本発明で用いる化合物はこれらに限定されるものではない。

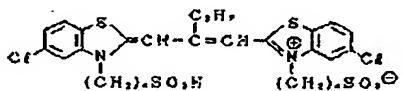
以下参考例

上記一般式【I】で示される化合物の例示

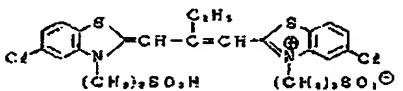
I-1



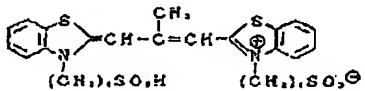
I-2



I-3

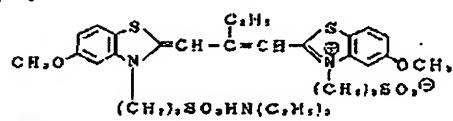


I-4

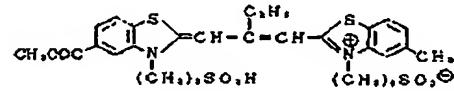


7

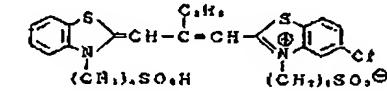
I-5



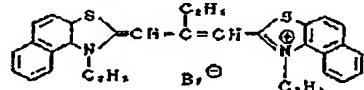
I-6



I-7

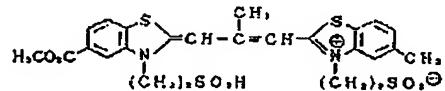


I-8

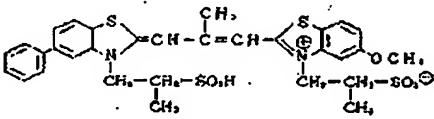


8

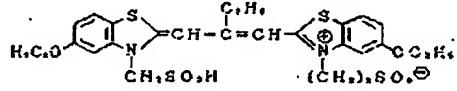
I-9



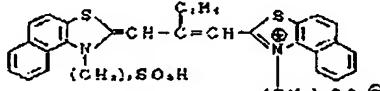
I-10



I-11



I-12



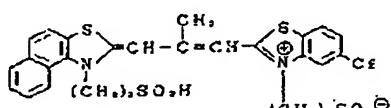
9

—423—

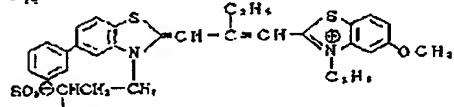
10

特開平 4-57046(4)

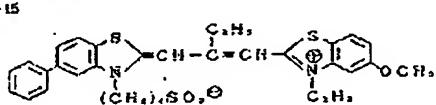
I-13



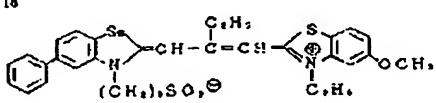
I-14



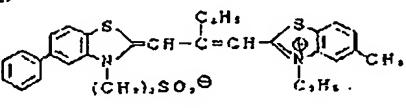
I-15



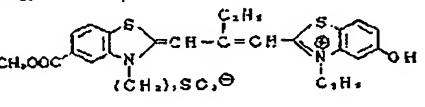
I-16



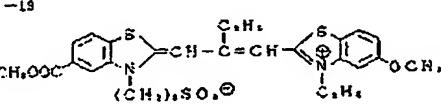
I-17



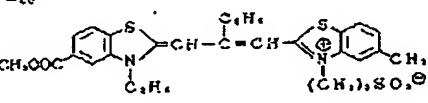
I-18



I-19



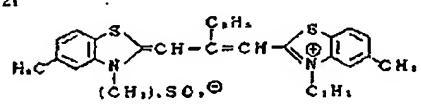
I-20



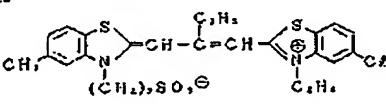
11

12

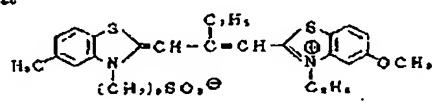
I-21



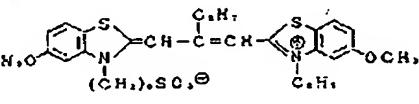
I-25



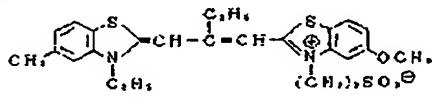
I-22



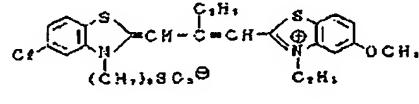
I-26



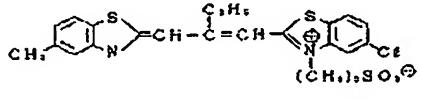
I-23



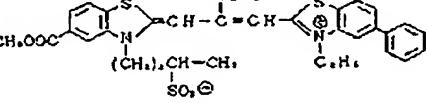
I-27



I-24



I-28



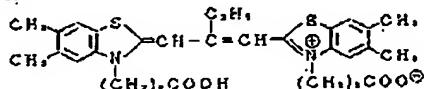
13

—424—

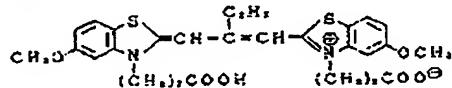
14

特開平 4-57046(5)

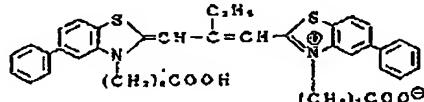
I-29



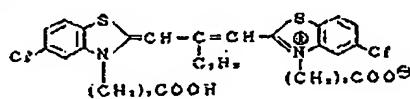
I-30



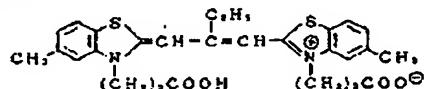
I-31



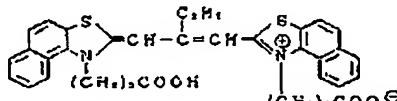
I-32



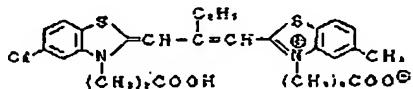
I-33



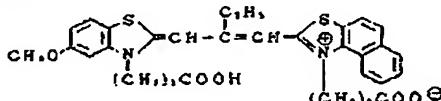
I-34



I-35

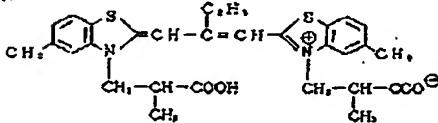


I-36



15

I-37



前記一般式〔1〕で表わされる化合物は好ましくはハロゲン化銀 1 モル当り 1 mg~2 g、更に好ましくは 5 mg~1 g の範囲でハロゲン化銀写真乳剤中に含有される。

前記一般式〔1〕で表わされる化合物は直接乳剤中へ分散することができる。また、これらは必ず適当な溶媒、例えはメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤へ添加することもできる。

前記一般式〔1〕で表わされる化合物は単独で用いてもよく、2種類以上併用してもよい。また、上記以外の増感色素と組合せて用いることもできる。増感色素を併用する場合、総量で上記含有量

16

になることが好ましい。

なお、前記一般式〔1〕で表わされる化合物は米特許第 2,503,776 号、英特許第 743,112 号、仏特許第 2,065,662 号、特公昭 40-23469 号を参照して容易に合成することができる。

本発明の感光材料は少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤を有し、該乳剤層は平均粒径 0.33 μ m 以上のハロゲン化銀粒子を含有する。

本発明の感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として塩化銀含有率 50 モル % 以上の塩化銀又は硝酸銀化銀が用いられることが好ましく、より好ましくは塩化銀含有率 60 モル % 以上のものである。ハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法及びアンモニア法のいずれで得られたものでもよく、粒径は 0.33 μ m 以上 0.50 μ m 以下が好ましく、より好ましくは 0.37 μ m 以上 0.45 μ m 以下である。

上記乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程で水溶性ロジウム錯及び水溶性イリジウム錯を添加し、粒子内部に及びノ文は粒

17

-425-

18

特開平 4-57046(6)

子表面に包含させる。添加量としてはハロゲン化銀 1 モル当たり $10^{-1} \sim 10^{-2}$ モルが好ましい。

ハロゲン化銀粒子は、粒子内において均一なハロゲン化銀成分を有するものでも、粒子の内部と表面層とでハロゲン化銀組成が異なるコア/シェル粒子であってもよく、液膜が主として表面に形成されるような粒子であっても、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

本発明に係るハロゲン化銀粒子の形状は任意のものを用いることができる。好ましい 1 つの例は、1100) 面を相品表面として有する立方体である。又、米国特許 4,183,756 号、同 4,225,666 号、特開昭 55-28529 号、特公昭 55-42731 号等の明細書や、ザ・ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス (J. Photogr. Sci.) , 21, 39 (1973) 等の文献に記載された方法により、8 面体、14 面体、12 面体等の形状を有する粒子をつくり、これを用いることもできる。更に、双晶面を有する粒子を用いてもよい。

本発明に係るハロゲン化銀粒子は、単一の形状

からなる粒子を用いてもよいし、種々の形状の粒子が混合されたものでもよい。

又、いかなる粒子サイズ分布を持つものを用いてもよく、粒子サイズ分布の広い乳剤 (多分散乳剤と称する) を用いてもよいし、粒子サイズ分布の狭い乳剤 (单分散乳剤と称する。) を単剤又は数種類混合してもよい。又、多分散乳剤と单分散乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した 2 種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

本発明においては单分散乳剤が好ましい。单分散乳剤中の单分散のハロゲン化銀粒子としては、平均粒径 r を中心に土 20% の粒径範囲内に含まれるハロゲン化銀量が、全ハロゲン化銀粒子量の 60% 以上であるものが好ましく、特に好ましくは 70% 以上、更に好ましくは 80% 以上である。

ここに平均粒径 r は、粒径 r を有する粒子の頻度 $n(r)$ と r との積 $n(r) \times r^3$ が最大となるときの粒径 r と定義する。

(有効数字 3 計、最小桁数字は四捨五入する。)

19

ここで言う粒径とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合には、その直徑、又球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円盤に換算した時の直徑である。

粒径は例えば球粒子を電子顯微鏡で 1 万倍から 5 万倍に拡大して撮影し、そのプリント上の粒子直徑又は投影時の面積を実測することによって得ることができる。(測定粒子個数は測定別に 100 個以上ある事とする。)

本発明の時に好ましい高密度の单分散乳剤は

$$\frac{\text{粒径} \times \text{粒径} \times \text{粒径}}{\text{平均粒径}} \times 100 = \text{单分散度}$$

によって定義した单分散度が 20 以下のものであり、更に好ましくは 15 以下のものである。

ここに平均粒径及び粒径標準偏差は前記定義の r から求めるものとする。单分散乳剤は特開昭 54-48521 号、同 55-49938 号及び同 60-122935 号公報等を参考にして得ることができる。

感光性ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わないで、いわゆる未熟熟 (Primitive) 乳剤のままで

20

用いることができるが、通常は化学増感される。化学増感のためには、前記 Cleistides 又は、Zelikman らの著書、或いは H. Priester 著の "Grundlagen der Photographicen Prozesse mit Silberhalogeniden" (Akademische Verlagsgesellschaft, 1968) に記載の方法を用いることができる。

即ち、銀イオンと反応し得る感光を含む化合物や活性ゼラチンを用いる感光増感法、過元増感法を用いる過元増感法、又その他の銀の銀化合物を用いることができる。感光増感剤としては、チオ硫酸銀、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類、その他の化合物を用いることができ、それらの具体的なものは、米国特許 1,514,944 号、同 2,410,639 号、同 2,273,947 号、同 2,728,668 号、同 3,686,955 号に記載されている。過元増感剤としては、第一アザビ、アミン類、ヒドロシン誘導体、ホルムアミジスルフィン酸、シラン化合物等を用いることができ、それらの具体的なものは米国特許 3,487,859

21

—426—

22

特開平 4-57046(7)

号、同2,429,974号、同2,518,698号、同2,983,609号、同2,888,610号、同2,694,637号に記載されている。貴金属増感のためには金銀塗のはか、白金、イリジウム、パラジウム等の周知特許有族の金属の塗膜を用いることができ、その具体例は米国特許2,399,053号、同2,148,600号、米国特許618,961号等に記載されている。

又、化学増感時のpH、pAg、温度等の条件は特に制限はないが、pH値としては4~9、特に5~8が好ましく、pAg値としては5~11、特に7~9に保つのが好ましい。又温度としては、40~95°C、特に45~75°Cが好ましい。

本発明で用いる写真乳剤は、前述した貴金属塗、金、銀塗の他、還元性物質を用いる還元増感法：貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを併用することもできる。

感光性乳剤としては、前記乳剤を単独で用いてもよく、二種以上の乳剤を混合してもよい。

本発明の実施に際しては、上記のような化学増感の段階後に、例えば、4-ヒドロキシ-6-メ

チル-1,3,8a,7-テトラザインデン-8-メルカブト-1-フェニルテトラゾール、2-メルカブトベンゾチアゾール等を始め、種々の安定剤も使用できる。更に必要であればチオエーテル等のハロゲン化銀溶剤、又はメルカブト基含有化合物や均感色染のような品質コントロール剤を用いてもよい。

前記乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去しても良いし、あるいは含有させたままでよい。該塩類を除去する場合には、リサーチ・ディスクロジャー17613号記載の方法に基づいて行うことができる。

上記の写真乳剤には、ハロゲン化銀等真感光材料の製造工程、保存中或いは処理中の感度低下やカブリの発生を防ぐために種々の化合物を添加することができる。即ち、アゾール別例えはベンゾチアゾリウム類、ニトロインダゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズイミダゾール類（特にニトロ-又はハロゲン置換体）、ヘテロ四メルカブト化合物別例えはメルカブトチ

23

アゾール類、メルカブトベンズイミダゾール類、メルカブチアゾール類、メルカブトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール）、メルカブトビリジン類、カルボキシル基やスルホン基等の水溶性基を有する上記のヘテロ環、メルカブト化合物類、チオケト化合物例えはオキサゾリンチオン、アザインデン類例えはテトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ環換（1,3,3a,7）テトラアザインデン類）、ベンゼンチオスルホン酸類、ベンゼンスルフィン酸等のような安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

使用できる化合物の一例は、E.Hess著、ザ・セオリー・オブ・ザ・ホトグラフィック・プロセス（The Theory of the Photographic Process、第3版、1956年）に該文献を挙げて記載されている。

これらの更に詳しい具体例及びその他の使用方法については、例えば米国特許2,951,474号、同2,982,347号、同4,021,748号又は特公昭52-28066号の記載を参考にできる。

24

又、本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、写真効率中に米国特許3,411,911号、同3,411,912号、特公昭45-5333号等に記載のアルキルアクリレート系ラテックスを含むことができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に下記各種添加剤を含んでもよい。増粘剤又は再溶剤として例えば米国特許2,860,104号、特公昭42-4933号、西欧出願公表1,004,001号、特開昭42-68715号、ベルギー国特許162,833号、米国特許3,767,410号、ベルギー国特許588,143号の各明細書に記載されている物質、例えばステレン-マレイン酸ソーダ共重合体、デキストランサルフェート等、液膜剤としては、アルデヒド系、エポキシ系、エチレンイミン系、活性ハロゲン系、ビニルスルホン系、イソシアート系、スルホン酸エステル系、カルボリイミド系、ムククロル酸系、アシロイル系等の各種硬膜剤、紫外線吸収剤としては、例えば米国特許3,253,921号、米国特許1,209,849号の各明細書に記載されている化合物、特に2-(2'-ヒドロキシ-5-3-段チルフェニル)ベンゾ

25

—427—

26

特開平 4-57046(8)

トリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-5'-ジ-3級ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3'-3級ブチル-5'-ブチルフェニル)-6-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-5'-ジ-3級ブチルフェニル)-6-クロルベンゾトリアゾール等を挙げることができる。更に、塗布助剤、乳化剤、処理液等に対する浸透性の改良剤、媒泡剤或いは感光材料の種々の物理的性質をコントロールするために用いられる界面活性剤としては英國特許548,532号、同1,218,389号、米国特許1,022,202号、同3,914,293号、特公昭44-26500号、同43-17922号、同43-17926号、同43-3165号、同48-20185号、仏国特許202,588号、ベルギー特許172,459号、特開昭48-101118号等に記載されているアニオン性、カチオン性、非イオン性或いは両性の化合物を使用することができるが、これらのうち特にスルホン基を有するアニオン界面活性剤、例えばコハク酸エステルスルホン化物、アルキルベンゼンスルホン化物等が好ましい。又、

27

特615,431号成いは英國特許981,198号に記載された酸化導体、特公昭44-3643号に記載のボリビニルアルコール、スイス特許330,158号に記載されたポリスチレン成いはポリメチルメタクリレート、米国特許3,079,251号に記載のポリアクリロニトリル、米国特許3,022,169号に記載のポリカーボネートのような有機物粒子を含むことができる。

本発明の感光材料において構成層にはスペリ剤、例えば米国特許1,588,756号、同3,121,060号に記載の高級脂肪族の高級アルコールニステル、米国特許3,285,979号に記載のカゼイン、英國特許1,268,732号に記載の高級脂肪族カルシウム塩、英國特許1,313,384号、米国特許3,041,522号、同3,489,587号に記載のシリコン化合物などを含んでもよい。既述パラフィンの分散物などもこの目的に用いることができる。

本発明の感光材料には、更に目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。これらの添加剤は、より詳しくは、リサーザディスクロージャー

着色防止剤としては特公昭46-24159号、特開昭46-89579号、米国特許3,882,157号、同2,972,535号、特開昭48-20705号、同48-43130号、同48-89391号、特公昭48-26153号、同46-33811号、同46-43900号、特開昭47-33627号の各公報に記載されている化合物がある。

本発明に係る製造方法において、塗布液のpHは5.3~7.5の範囲であることが好ましい。多層塗布の場合は、それぞれの層の塗布液を塗布量の比率で混合した塗布液のpHが上記5.3~7.5の範囲であることが好ましい。pHが5.3よりも小さいと膜層の進行がおそくて好ましくなく、pHが7.5よりも大きいと真真正らに悪影響を及ぼすので好ましくない。

本発明の感光材料において構成層にはマット化剤、例えばスイス特許330,158号に記載のシリカ、仏国特許1,296,995号に記載のガラス粉、英國特許1,173,131号に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛などの炭酸塩などの無機物粒子；米国特許2,322,037号に記載の歯粉、ベルギー特

28

特170号；特17643(1978年12月)及び同182号；特18216(1979年11月)に記載されており、その該当部を後掲の表にまとめて示した。

添加剤別名	RD17643	RD18216
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2. 感度上昇剤		同上
3. 分光増感剤 顯色増感剤	23~24頁	648頁右欄~ 649頁右欄
4. 増白剤	24頁	
5. かぶり防止剤 及び安定剤	24~25頁	649頁右欄
6. 紫外吸收剤、フィルター 染料、紫外線吸收剤	25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄
7. ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左~右欄
8. 色素顕像安定剤	26頁	
9. 硬膜剤	26頁	651頁左欄
10. バインダー	26頁	同上
11. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12. 塗布剤、表面活性剤	26~27頁	同上
13. スタッカ防止剤	27頁	同上

29

—428—

30

特開平 4-57046(9)

本発明に係るハロゲン化銀等感光材料の写真処理は、特に制限なく、各種の方法が使用できる。処理温度は、当初10°Cから30°Cの間に選ばれるが10°Cより低い温度または50°Cより高い温度としてもよい。

本発明に使用する黑白現像液に用いる現像主薬には良好な性能を得やすい点で、ジヒドロキシベンゼン類（例えばハイドロキノン）、3-ビラゾリドン類（例えば3-フェニル-3-ビラゾリドン）、アミノフェノール類（例えばN-メチル-2-アミノフェノール）等を単独もしくは組み合わせて用いる事ができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料の写真処理には、ハロゲン化銀処理剤としてイミダゾール類を含む現像液にて処理することもできる。またハロゲン化銀処理剤とインダゾールもしくはトリアゾール等の添加剤を含む現像液にて処理することも出来る。現像液には一般にこの他種々の保証剤、アルカリ剤、pH緩衝剤、カブリ防止剤等を含み、さらに必要に応じて溶解防剤、色調剤、現像促進

剤、界面活性剤、消泡剤、潤滑剤、遮蔽剤、粘性付着剤を含んでいても良い。

またいわゆる「リス型」の現像処理を行うことが出来る。現像処理の特徴な形式として、現像主薬を感光材料中に、例えば乳剤層中に合ませ、感光材料をアルカリ水溶液で処理して現像を行わせる方法をもちいても良い。現像主薬のうち現水塩のものはリサーチ・ディスクローブ・169号他に記載の方法で乳剤層中に合ませることが出来る。このような現像処理は、チオシアノ酸塩による銀塩安定化処理と組み合わせても良い。

定着液としては、一般に用いられる組成のものを用いる事が出来る。定着液には、硬膜剤として水溶性アルミニウム塩を含んでいても良い。

本発明で用いられる写真乳剤に対する露光は、化学増感の状態、使用目的等によって異なるが、タンクステン、蛍光灯、アーク灯、水銀灯、キセノン太陽光、キセノンフラッシュ、陰極線管フレイジングスポット、レーザー光、電子線、X線、X線器部の蛍光スクリーン等の多種の光源を選定

31

用いる事が出来る。

露光時間は、1/1000~100秒の通常の露光の他、キセノンフラッシュ、陰極線管、レーダー光では、1/10⁻¹~1/10⁻²秒の短時間露光が適用できる。

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例 1

<乳剤層用被布液の調整>

(乳剤Aの調整)

溶液-1

水	3.42
塩化ナトリウム	7 g
化合物 (a)	0.5g
ゼラチン	37 g
溶液-2	
水	0.252
化合物 (a)	0.04g
塩化ナトリウム	3.1 g

32

臭化カリウム	2.7 g
ゼラチン	0.6 g
溶液-3	
水	1.32
化合物 (a)	0.3 g
塩化ナトリウム	117 g
臭化カリウム	156 g
ヘキサクロロイリジウム酸カリウム塩	
0.01%水溶液	3.5mL
ヘキサプロモロジウム酸カリウム塩の	
0.001%水溶液	6 mL
溶液-4	
水	0.252
硝酸銀	10 g
硫酸	0.4cc
溶液-5	
水	1.32
硝酸銀	590 g
硫酸	25cc

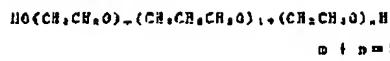
33

—429—

34

特開平 4-57046(10)

注) 化合物 (a)



40°Cに保温された溶液-1中にpH 3.0、pH 8.0に保ちながら、溶液-2と溶液-4を同時に10分間で添加し、次に溶液-3と溶液-5を同時に間断的に50分間にわたって加え、添加終了後炭酸ナトリウム水溶液でpH 5.3に調整し、20%硫酸マグネシウム水溶液 670mL及びポリナフタレンスルホン酸の5%水溶液0.6Lを加え、それを40°Cにてフロキサレート化し、デカンデーションを行ない水洗して過剰の水溶液の脂を除虫する。次いで、それに7Lの水を加えて分散させ、及び20%硫酸マグネシウム水溶液830mLを加えて同様に過剰の脂を除虫する。更に、7Lの水を加えて分散させ、20%硫酸マグネシウム水溶液230mLを加えて過剰の水溶液の脂を除虫する。それに750mLの水と50gのゼラチンを加えて、65°Cで30分間分散させる。これによって臭化銀含有率35mg/L%、塩化銀含有率62mg/L%、平均粒径0.20μm、半分散度

35

ゼラチン82gを溶解したものをお加し、更に10%臭化カリウム溶液40mLを加え、10分間した。その後50°Cに温度を下げ、表-1に示すように、一段式【I】、化合物B、C、Dを添加した。この時、各々に同時に化合物Eも添加した。

色々、10分間した乳剤にメルク社製サボニン20%溶液3mL、ハイドロキノン20%溶液10mL、フェニドン2%溶液3.5mL、高分子ポリマー・ラテックス4g、増粘剤としてステレン-マレイン酸共重合体の4%溶液18mL、硬質剤として4-ヒドロキシ-3、8-ジクロロトリアシンナトリウム2.5%溶液13mLを加えた。pH調整剤として0.5N水酸化ナトリウム溶液あるいは5%クエン酸溶液を表-1に示すようなpHになるように添加した。

以下参照

9の均一化粒子が得られた。

(乳剤Bの調整)

乳剤Aの調整において、油液-2及び油液-4の混合時間を10分間から10分間にかえた以外は、乳剤Aの調整と同様にして乳剤Bの調整を行なった。これによって平均粒径0.33μmの粒子が得られた。

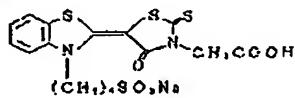
(乳剤Cの調整)

乳剤Aの調整において、油液-2及び油液-4の混合時間を20分間にかえた以外は乳剤Aの調整と同様にして乳剤Cの調整を行なった。これによって平均粒径0.41μmの粒子が得られた。

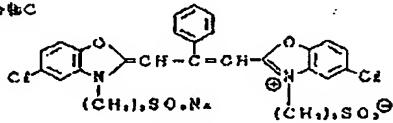
次に各々の乳剤A、B、Cを60°Cに昇温し、1%クエン酸溶液40mL、5%臭化カリウム溶液16mLを加え、更に、塩化銀0.1%水溶液を33mL、オオモロナトリウム0.1%溶液35mLを加えて化学熟成し、最高感度にした。これに1-フェニル-5-メルカブトテトラゾールの0.5%溶液25mLと4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザイレンの1%溶液900mLに

36

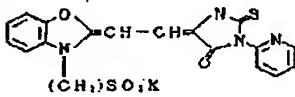
化合物B



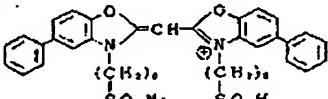
化合物C



化合物D



化合物E



38

37

—430—

特開平 4-57046(11)

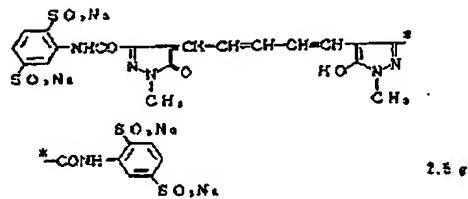
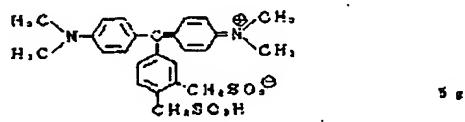
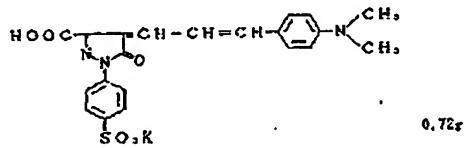
(乳剤保護層用塗布液の調製)

ゼラチン80gを900mLの水に溶解し、平均粒径3.5μmの不定型シリカ15gと界面活性剤としてビス-(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸エステル1%溶液90mLを加え、pH調節剤として3.7%ホルマリン水溶液を50mLを添加した。pH調節剤として0.5N水酸化ナトリウム溶液あるいは5%クエン酸溶液をpH-1に示すようなpHになるように添加した。

(パッキング層用塗布液の調製)

ゼラチン70gを水1.3Lに溶解したところに、下記化合物を添加した。

以下参照



39

マルク社製サボニン20%溶液21mL、7%クエン酸溶液7mL、増粘剤としてステレン-マレイン酸共重合体の4%溶液50mLと緩衝剤としてグリオキザール4%溶液7mLを加えた。

(パッキング層用塗布液の調製)

ゼラチン60gを1:6Lの水に溶解し、平均粒径4μmのポリメチルメタアクリレート2g、ビス-(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸エステル1%溶液60mL、水酸化ナトリウム10%溶液50mLと緩衝剤としてグリオキザール4%水溶液7mLを添加した。

(感光材料試料の作成)

下引加工済みのポリエチレンテレフタレート支持体上にパッキング層のゼラチン量2.3g/m²、パッキング層保護膜のゼラチン量1.0g/m²となるようにパッキング層用塗布液及びパッキング層保護膜塗布液を塗布した。

次いで支持体に対してパッキング層と反対側の面上に、A₂量が5.42g/m²、保護膜ゼラチンが0.8g/m²になるように乳剤層用塗布液及び乳剤液

40

感光層用塗布液を塗布して感光材料試料を作成した。

用いられた試料は以下に示す処理条件に従って処理された。用いられた調湿液と定着液の組成を以下に示す。自動現像液は、コニカ社製GR-26SRを使用した。

処理条件

現像時間	38℃	12秒
定着時間	36℃	12秒
水洗時間	常温	10秒
乾燥時間	50℃	10秒

現像液組成

純水(イオン交換水)	800mL
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	2g
ジエチレングリコール	35g
亜硫酸カリウム(55%水/水溶液)	60mL
炭酸カリウム	15g
ハイドロキノン	20g
6-メチルベンゾトリアゾール	300mg

41

—431—

42

特開平 4-57046(12)

1-フェニル-3-メルカブトテトラゾール	80mg
水酸化カリウム	10.5g
臭化カリウム	3.5g
1-フェニル-4,4-ジメチル-	
8-ビラゾリドン	300mg
<chem>CC1=CSC=C1NCC2=CSC=C2NCC3=CSC=C3N</chem>	25mg

現像液の使用時に、純水を加えて 12 に仕上げて用いた。pH は 10.8 であった。

定着液濃度

(組成 A)

チオ硫酸アンモニウム (12.5% w/v 水溶液)	240mL
亜硫酸ナトリウム	17 g
酢酸ナトリウム・8 水塩	0.5g
硝酸	6 g
クエン酸ナトリウム・2 水塩	2 g
酢酸 (10% w/v 水溶液)	13.6mL

(組成 B)

純水 (イオン交換水)	17mL
硫酸 (50% w/v の水溶液)	4.7g
硫酸アルミニウム	
(A 2.0, 硫酸含量が 8.1% w/v の水溶液)	26.5g

定着液の使用時に水 500mL 中に上記組成 A、組成 B の順に溶かし、1 ㍑に仕上げて用いた。この定着液の pH は約 4.6 であった。

(試料の評価)

(評価方法)

試料の露光には、山下電機社製のファクシミリ機 (PT-563) を用いた。露光進行度の測定は、山下電機社製高精度露光計を用い、10⁻³ sec の発光で 660nm の干涉フィルターを使用し、露光後 30° で現像したものと 5° で現像したものの濃度を求めてその直線性で表わした。

保存性は、各試料を 55°C の恒温槽に 3 日放置したものと 24°C で 3 日放置したものとの濃度差を $\Delta \log E$ で表した。カブリは大日本スクリーン社

43

44

試料 D T - 101 リットルメーターで測定した。但し浓度は試料 No. 7 を PT-563 で露光した時の値を 100 としその相対値で示した。

以下余白

45

—432—

特開平 4-57046(13)

表 - 1

試験番号	乳剤	粒径	時間(h)	試験装置	一般式(I)あるいは化合物A、B、C	添加量	吸収波長	吸収強度	保存性	カブリ	
1	A	0.29 μ m	3.5	乳剤型	I-12	80	80	0.30	0.06	0.07	比較
2	A	0.29 μ m	5.5	乳剤型	I-12	50	81	0.30	0.06	0.07	比較
3	A	0.29 μ m	5.5	乳剤型	A	80	65	0.27	0.08	0.07	比較
4	A	0.29 μ m	5.5	乳剤型	B	80	63	0.25	0.08	0.07	比較
5	A	0.28 μ m	8.0	乳剤型	I-12	80	85	0.26	0.13	0.07	比較
6	B	0.33 μ m	3.5	乳剤型	I-12	80	85	0.41	0.03	0.07	比較
7	B	0.33 μ m	4.0	乳剤型	I-12	80	100	0.12	0.03	0.03	本発明
8	B	0.33 μ m	5.5	乳剤型	I-12	80	110	0.10	0.03	0.03	本発明
9	B	0.33 μ m	5.5	乳剤型	A	80	87	0.23	0.06	0.07	比較
10	B	0.33 μ m	5.5	乳剤型	C	80	87	0.21	0.03	0.05	比較
11	B	0.33 μ m	5.5	乳剤型	I-12	80	120	0.09	0.02	0.02	本発明
12	B	0.33 μ m	5.5	乳剤型	I-5/I-12	40/40	120	0.08	0.02	0.02	本発明
13	B	0.33 μ m	5.5	保護層	I-12	80	121	0.08	0.02	0.02	本発明
14	B	0.33 μ m	5.5	乳剤型/保護層	I-12	80	123	0.08	0.03	0.02	本発明
15	B	0.33 μ m	5.5	乳剤型/保護層	I-3/I-12	40/40	119	0.10	0.03	0.02	本発明
16	B	0.33 μ m	7.0	乳剤型	I-12	80	120	0.10	0.02	0.03	本発明
17	B	0.35 μ m	8.0	乳剤型	I-12	80	95	0.19	0.15	0.10	比較
18	C	0.41 μ m	3.5	乳剤型	I-12	80	93	0.43	0.10	0.09	比較
19	C	0.41 μ m	4.0	乳剤型	I-12	80	118	0.12	0.03	0.03	本発明
20	C	0.41 μ m	5.5	乳剤型	I-12	80	131	0.10	0.03	0.03	本発明
21	C	0.41 μ m	5.5	乳剤型	B	80	91	0.21	0.09	0.08	比較
22	C	0.41 μ m	5.5	乳剤型	C	80	88	0.20	0.08	0.08	比較
23	C	0.41 μ m	5.5	乳剤型	I-12	80	133	0.07	0.02	0.03	本発明
24	C	0.41 μ m	5.5	乳剤型	I-5/I-12	40/40	135	0.07	0.02	0.03	本発明
25	C	0.41 μ m	5.5	保護層	I-12	80	129	0.08	0.02	0.03	本発明
26	C	0.41 μ m	5.5	乳剤型/保護層	I-12	80	126	0.07	0.02	0.02	本発明
27	C	0.41 μ m	5.5	乳剤型/保護層	I-3/I-12	40/40	130	0.07	0.02	0.02	本発明
28	C	0.41 μ m	7.0	乳剤型	I-12	80	129	0.07	0.02	0.04	本発明
29	C	0.41 μ m	8.0	乳剤型	I-12	80	99	0.15	0.10	0.11	比較

46

表 - 1 から明らかなように、本発明の試料は高感度かつ低カブリで保存進行性及び保存性が改良されており、また試験⑨の調整は乳剤型、保護層、乳剤型と保護層のいずれで行っても良いことがわかった。

【発明の効果】

本発明により、高感度、低カブリであり、保存進行性及び保存性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することができた。

特許出願人 コニカ株式会社

代理 人 弁護士 市之助 吉次

